

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297330

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/64
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 10-094497

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 07.04.1998

(72)Inventor : NISHIHAMA HIDEKI
KUZE SADAMU
HIGAKI KATSUHIRO
YOKOYAMA AKIMICHI
SUGIYAMA HIROSHI
KAWAI TETSUO

(54) POLYMER LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the conformability between a rustproof agent and a polymer electrolyte and to improve battery performance, such as the storage performance and cycle characteristic of a battery by using a copper foil processed with the organic rustproof agent on the surface as the current collector of a negative electrode.

SOLUTION: A copper foil, processed with an organic rustproof agent on the surface, is used as the negative electrode current collector of a battery. Benzotriazole or its derivative is suitable as the organic rustproof agent. The surface of the copper foil is covered with an organic material for interrupting the contact between the copper foil and air, thus the organic rustproof agent exhibits rustproof effects, and it differs from the rustproof process by sacrificial rustproofing or an oxide film, such as a rustproof metal element. No undesirable electrochemical reaction occurs in the battery, but rather presents effects for exhibiting a good battery characteristic. For the surface treatment of the copper foil by the organic rustproof agent, for example, the copper foil is dipped in a solution containing the organic rustproof agent, or the copper foil is coated with the solution containing the organic rustproof agent then dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297330

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/64
4/66
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/64 A
4/66 A
10/40 Z
B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-94497
(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月 7 日

(71) 出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72) 発明者 西濱 秀樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 久世 定
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 桧垣 勝弘
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵性能やサイクル特性の優れたポリマーリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 シート状の正極、シート状の負極およびシート状のポリマー電解質層を有し、上記負極が集電体の少なくとも一方の面に負極合剤層を形成してなるポリマーリチウムイオン二次電池において、上記負極の集電体として、表面を有機防錆剤で処理した銅箔を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状の正極、シート状の負極およびシート状のポリマー電解質層を有し、上記負極が集電体の少なくとも一方の面に負極合剤層を形成してなるポリマーリチウムイオン二次電池において、上記負極の集電体として、表面を有機防錆剤で処理した銅箔を用いたことを特徴とするポリマーリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、小型、軽量で薄型化が可能なポリマーリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電解質を固体化すると漏液の心配のない電池が得られることから、究極の電池と目されていたが、イオン伝導度が溶液系のものに比べて数桁低いなどの問題があったため、汎用性のある電池の出現までには至らなかった。

【0003】 ところが、近年になってポリマーを有機溶媒系の電解液とともにゲル化させることによってイオン伝導度が 10^{-3} S/cm程度に向上したイオン伝導度の高いポリマー電解質が得られるようになり、これを電池の電解質として使用することによって特性の良い電池が得られるようになったことから、ポリマー電池が再び脚光を浴びるようになってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、ポリマーリチウムイオン二次電池の場合、負極の集電体としては一般に銅箔が用いられているが、銅箔は表面積が広くそのままの状態では空気中に保存すると、表面が容易に酸化され、変色しかつ電気伝導性が低下する。

【0005】 そこで、その対策として銅箔の表面を亜鉛メッキ、クロムメッキ、ニッケルメッキ、クロメート処理などの表面処理が行われている。

【0006】 通常の防錆処理を目的とする場合は、これらの表面処理で目的を達成できるが、電池の集電体として用いる場合には、上記防錆金属元素はいずれも電気化学反応上好ましくなく、電池内で亜鉛やクロム、ニッケルなどの溶出を招き、電池反応の阻害や、電池内でのガス発生、再析出に伴うデンドライトによる電池内短絡などを引き起こす原因になっている。すなわち、上記銅箔の防錆処理用に用いられる金属元素は、亜鉛、ニッケルなどにみられるように銅よりも卑な金属元素であり、電池内ではこれらの金属元素の溶出が生じる。特に亜鉛の場合、犠牲防食による防錆効果が大きく、電池内では容易に亜鉛の溶出が生じる。そして、これらの溶出した金属元素は電池内で不純物として作用し、副反応の原因になったり、金属元素の好ましくない位置での析出など、電気化学反応上好ましくない挙動を示し、上記のように、電池反応の阻害や、電池内でのガス発生、電池内短絡などを引き起こす原因になっている。

【0007】 従って、本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、金属元素によることなく、銅箔を表面処理して電池性能の良好なポリマーリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、負極の集電体として、表面を有機防錆剤で処理した銅箔を用いることによって、上記課題を解決し、本発明を完成するにいたった。

【0009】 すなわち、有機防錆剤は、その構造上金属元素を有しておらず、従って前記の防錆金属元素のように電池内で不純物として挙動することがなく、また、ポリマーリチウムイオン二次電池が有機物を主材料として構成されているので、電池内ではポリマー電解質とのなじみがよく、前記防錆金属元素のように電池性能に悪影響を及ぼすことはない。

【0010】

【発明の実施の態様】 本発明において、有機防錆剤としては、たとえば、ベンゾトリアゾール(BTA)またはその誘導体(たとえば、メチルベンゾトリアゾール、クロルベンゾトリアゾールなど)、各種のシランカップリング剤などのいずれも使用可能であるが、特にベンゾトリアゾールまたはその誘導体が適している。これらの有機防錆剤は、銅箔の表面を有機材料で覆うことにより銅箔と空気との接触を遮断することによって防錆効果を発揮するもので、前記防錆金属元素のような犠牲防食や酸化皮膜による防錆とは異なり、電池内で好ましくない電気化学反応を起こすことなく、むしろ、良好な電池特性を発揮させる効果があるものと考えられる。そして、有機防錆剤による銅箔の表面処理は、たとえば、有機防錆剤を含む溶液中に銅箔を浸漬するか、または上記有機防錆剤を含む溶液を銅箔に塗布した後、乾燥することによって行われる。

【0011】

【実施例】 つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0012】 実施例1～2 および比較例1～2

負極活物質であるコークス6gに、導伝材のアセチレンブラック0.6g、プロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む電解液5gおよびポリフッ化ビニリデン0.8gを加え、混合してペースト状の負極合剤を調製した。上記電解液はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1.22mol/リットル溶解させて調製したものである。

【0013】 集電体としては①表面をベンゾトリアゾールで処理した銅箔(実施例1)、②表面をシランカップリング剤で処理した銅箔(実施例2)、比較用に③表面

を亜鉛メッキした銅箔（比較例1）、④表面をクロムメッキした銅箔（比較例2）を用意した。銅箔そのものはいずれも厚みが $25\mu\text{m}$ で、それぞれの表面処理は次のように行った。

【0014】まず、ベンゾトリアゾール処理は、 60°C に加熱した銅箔に 100ppm のベンゾトリアゾールを含む水溶液を吹き付けることによって行い、シランカップリング処理は、銅箔をシランカップリング剤濃度が 2.0g/l の溶液に30秒間浸漬することによって行った。また、亜鉛メッキはメッキ厚が 400mg/m^2 で、クロムメッキはメッキ厚が 10mg/m^2 であった。

【0015】上記①～④の表面処理した銅箔の一方の面（この面に上記表面処理がなされている）に前記ペースト状の負極合剤を塗布し、加熱してゲル化させることにより銅箔にゲル状の負極合剤層を形成して、シート状の負極を作製した。

【0016】対極としての正極については、まず、正極活物質である LiCoO_2 10g に、導電材のアセチレンブラック 2g 、前記負極の場合と同様の電解液 6g およびポリフッ化ビニリデン 1.2g を加え、混合してペースト状の正極合剤を調製し、そのペースト状の正極合剤をアルミニウム箔の一方の面に塗布し、加熱してゲル

化させることによりアルミニウム箔にゲル状の正極合剤層を形成して、シート状の正極を作製した。

【0017】ポリマー電解質層としては、芯材となる不織布に、3種類のアクリル系モノマー混合物とその重合開始剤である過酸化ベンゾイルと前記同様の電解液との混合溶液を含浸させ、加熱してモノマーを重合させるとともに全体をゲル化させることによりシート状に作製したものをを用い、このポリマー電解質層と前記の正極および負極を用いポリマーリチウムイオン二次電池を作製し、その貯蔵性能およびサイクル特性を調べた。その結果を表1に示す。

【0018】貯蔵性能は、電池を充電状態にして 20°C で90日間貯蔵し、貯蔵後の放電容量の貯蔵前の放電容量に対する保持率を調べることによって評価するもので、試料個数は各電池とも2個ずつで、放電容量は電池を 0.2C で 4.2V まで CCCV で充電し、 0.2C で CC で終止電圧 2.75V まで放電させて測定した。サイクル特性は、電池を 20°C 、 0.2C で500サイクル充放電させたときの放電容量の初期放電容量に対する保持率で評価した。

【0019】

【表1】

	銅箔の表面処理	20°C 、90日間充電状態で貯蔵後の放電容量の保持率 ($n=2$)	20°C 、 0.2C 、で500サイクル充放電後の放電容量の保持率 ($n=2$)
実施例1	ベンゾトリアゾール	99.0%	92.5%
実施例2	シランカップリング	98.4%	90.6%
比較例1	亜鉛メッキ	93.2%	80.4%
比較例2	クロムメッキ	95.1%	84.0%

【0020】表1に示す結果から明らかなように、表面を有機防錆剤で処理した銅箔を用いた実施例1～2は、貯蔵性能、サイクル特性のいずれも優れていた。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、負極

の集電体として、表面を有機防錆剤で処理した銅箔を用いることによって、貯蔵性能やサイクル特性の優れたポリマーリチウムイオン二次電池を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 映理
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 杉山 拓
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 川合 徹夫
大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番88号 日立マ
クセル株式会社内